

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-315319

(43)Date of publication of application : 26.11.1993

---

(51)Int.Cl. H01L 21/316  
C09D183/04  
H01L 21/31

---

(21)Application number : 04-118584

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.05.1992

(72)Inventor : NAKAJIMA AKIRA  
KOMATSU MICHIO

---

## (54) SEMICONDUCTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To remove void, a pinhole, or the like by a method wherein ion density contained in applying liquid for forming a film is lowered so as to be 1.0 millimol/l or less.

CONSTITUTION: This semiconductor device contains a substance obtained by reacting silica sol obtained by making hydrolysis and polycondensation for alkoxy silane with this alkoxy silane or its partial hydrolytic substance and has a silica group insulating film formed with applying liquid for forming a film which has ion density of 1.0millimol/l or less. Also, treatment by positive ion exchange resin and treatment by negative ion exchange resin are performed to obtain the applying liquid for forming the film of which the ion density is made to be 1.0millimol/l or less. Thus, it is possible to form a minute silica insulating film having excellent close adhesion, mechanical strength, chemical resistance, wet resistance, and insulation, and having low specific dielectric constant.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.05.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3073313

[Date of registration] 02.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Express Mail No. EV746682534US

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-315319

(43) 公開日 平成5年(1993)11月26日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/316		U 7352-4M		
C 0 9 D 183/04	PMT	8319-4 J		
H 0 1 L 21/31		Z		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平4-118584

(22) 出願日 平成4年(1992)5月12日

(71) 出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72) 発明者 中 島 昭

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内

(72) 発明者 小 松 通 郎

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 半導体装置およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 特定のアルコキシシランを加水分解重縮合して得られるシリカゾル (A) と、このアルコキシシランまたはその部分加水分解物 (B) との反応物を含み、かつイオン濃度が1.0ミリモル/リットル以下である被膜形成用塗布液から形成されたシリカ系絶縁膜を有する半導体装置、および陽イオン交換樹脂による処理と陰イオン交換樹脂による処理とを行なって被膜形成用塗布液中のイオン濃度を1.0ミリモル/リットル以下とする半導体装置の製造方法。

【効果】 上記半導体装置には、クラックおよびボイド、ピンホールなどの欠陥がなく、緻密で、基材との密着性、機械的強度、耐薬品性、耐湿性、絶縁性に優れ、しかも比誘電率が小さく、平坦性に優れたシリカ絶縁膜が形成されている。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $R_nSi(OR')_{4-n}$ 、(式中、 $R$ 、 $R'$ は炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表わし、 $n$ は0～3の整数である。)で示されるアルコキシシランを加水分解重縮合して得られるシリカゾル(A)と、

前記式で示されるアルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)との反応物を含み、

かつイオン濃度が1.0ミリモル/リットル以下である被膜形成用塗布液から形成されたシリカ系絶縁膜を有することを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 少なくとも前記シリカゾル(A)、前記式で示されるアルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)を含む液および被膜形成用塗布液のいずれかに、陽イオン交換樹脂による処理と陰イオン交換樹脂による処理とを行なって被膜形成用塗布液中のイオン濃度が1.0ミリモル/リットル以下とした被膜形成用塗布液を半導体基材上に塗布し、得られた塗膜を加熱硬化してシリカ系絶縁膜を形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、半導体装置およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、クラックおよびボイド、ピンホールなどの欠陥がなく、緻密で、基材との密着性、機械的強度、耐薬品性、耐湿性、絶縁性に優れ、しかも比誘電率が小さく、平坦性に優れたシリカ系絶縁膜が形成された半導体装置、およびこのような優れた性質を有するシリカ系絶縁膜が基材上に形成された半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】半導体装置用絶縁膜は、ポリシリコンとアルミニウム配線層との間、あるいはアルミニウム配線層間を絶縁するためにこれらの層の間に設けられたり、またPN接合部位および素子表面などを保護するために半導体装置の表面に設けられている。

【0003】このような絶縁膜を形成する方法としては、通常、CVD法などの気相成長法が実施されている。またシラノールなどの有機ケイ素化合物がアルコールに溶解または分散された状態にある塗布液を基板に塗布し、得られた塗膜を約400～500℃の温度に加熱して硬化させることによってシリカ系絶縁膜を形成する方法も知られている。

【0004】しかしながら、このような従来の塗布法でシリカ系絶縁膜を形成すると、膜形成時における膜の収縮率が大きく、このため特に厚膜とした場合に、シリカ系絶縁膜にクラックが発生し易くなるなどの問題点があった。

【0005】これらの問題点を解決するために、本発明者らは、特開平4-10418号公報で、一般式 $R_nSi(OR')_{4-n}$ 、(式中、 $R$ 、 $R'$ は炭素数1～8の

2

$i(OR')_{4-i}$ 、(式中、 $R$ 、 $R'$ は炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表わし、 $n$ は0～3の整数である。)で示されるアルコキシシランを加水分解重縮合して得られるシリカゾル(A)と、前記式で示されるアルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)との反応物を含有する被膜形成用塗布液から形成されたシリカ系絶縁膜を有する半導体装置を提案している。

【0006】このような被膜形成用塗布液から形成されたシリカ系絶縁膜は、緻密性に優れていると同時に、クラックの発生がない。したがって本発明者らの提案した方法によれば、機械的強度、耐薬品性、耐湿性、絶縁性に優れ、比誘電率が小さく、しかも平坦性に優れたシリカ系絶縁膜を有する半導体装置を得ることができる。また、このようにして半導体基材上に形成されたシリカ系絶縁膜は、通常の半導体装置に必要なとされる基材との密着性を満足している。

【0007】しかしながら、近年、半導体装置の高密度化および用途の拡大に伴い、従来に比較してより一層緻密で比誘電率が小さい絶縁膜を半導体装置上に形成することが望まれている。

【0008】本発明者らは、従来に比較してより一層緻密で比誘電率が小さいシリカ系被膜を上記のような被膜形成用塗布液から得るべく鋭意検討したところ、上記式で示されるアルコキシシランを加水分解重縮合してシリカゾルを得る際に触媒として用いられるアルカリ、あるいは前記アルコキシシランを部分加水分解する際に触媒として用いられる酸またはアルカリがイオンとして塗布液中に残存していると、このイオンに起因して、塗布液から形成された被膜にボイド、ピンホールなどが生じて被膜の緻密性が低下したり、あるいは被膜の比誘電率が大きくなることが見出された。

【0009】本発明者らは、さらに検討を重ねた結果、被膜形成用塗布液中に含まれているイオン濃度を低くして1.0ミリモル/リットル以下にすると、この被膜形成用塗布液から、ボイド、ピンホールなどがほとんどなく、緻密で、しかも比誘電率が小さいシリカ系絶縁膜が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【0010】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、ボイド、ピンホールなどがほとんどなく、緻密であって、密着性、機械的強度、耐薬品性、耐湿性、絶縁性に優れ、さらに比誘電率が低いシリカ系絶縁膜が形成された半導体装置、およびこのような優れた性質を有するシリカ系絶縁膜が形成された半導体装置の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0011】

【発明の概要】本発明に係る半導体装置は、一般式 $R_nSi(OR')_{4-n}$ 、(式中、 $R$ 、 $R'$ は炭素数1～8の

3

アルキル基、アリール基またはビニル基を表わし、 $n$ は0～3の整数である。)で示されるアルコキシシランを加水分解重縮合して得られるシリカゾル(A)と、前記式で示されるアルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)との反応物を含み、かつイオン濃度が1.0ミリモル/リットル以下である被膜形成用塗布液から形成されたシリカ系絶縁膜を有することを特徴としている。

【0012】またこのような半導体装置は、少なくとも前記シリカゾル(A)、前記式で示されるアルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)を含む液および被膜形成用塗布液のいずれかに、陽イオン交換樹脂による処理と陰イオン交換樹脂による処理を行なって得られた被膜形成用塗布液中のイオン濃度が1.0ミリモル/リットル以下とした被膜形成用塗布液を半導体基材上に塗布し、得られた塗膜を加熱硬化してシリカ系絶縁膜を形成する工程を含んで製造される。

【0013】

【発明の具体的説明】以下本発明に係る半導体装置およびその製造方法について具体的に説明する。半導体装置には、通常、その基板上にポリシリコン層、アルミニウム配線層などの層が積層され、また、半導体装置の表面にはPN接合半導体、コンデンサー等の各種素子が設けられている。

【0014】本発明に係る半導体装置は、このようなポリシリコンとアルミニウム配線層との間、アルミニウム配線層間などのような層と層の間、あるいはPN接合半導体、コンデンサー等の各種素子が設けられた半導体装置の表面に特定のシリカ系絶縁膜を有している。

【0015】本発明では、上記のようなシリカ系絶縁膜を形成する際には、特定のシリカゾル(A)と、特定のアルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)との反応物を含み、塗布液中のイオン濃度が1.0ミリモル/リットル以下であるような被膜形成用塗布液が用いられる。

【0016】上記シリカゾル(A)としては、一般式 $R_4Si(OR')_4$ 。(式中、R、R'は炭素数1～8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表わし、 $n$ は0～3の整数である。)で示されるアルコキシシランを、水、有機溶媒およびアルカリ触媒の存在下で加水分解重縮合して得られたシリカゾルが用いられる。

【0017】前記一般式で示されるアルコキシシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエ

4

トキシシランなどが挙げられる。

【0018】本発明では、これらのアルコキシシランを単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。有機溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類などが挙げられ、より具体的には、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのエチレングリコールエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸メチルなどのエステル類などが用いられる。

【0019】アルカリ触媒としては、アンモニア、アミン、アルカリ金属触媒、第4級アンモニウム化合物、アミン系カップリング剤など、水溶液中でアルカリ性を示す化合物が用いられ、反応混合物のpHが7～12、好ましくは8～11となるような量で用いられる。

【0020】シリカゾル(A)の調製法をさらに詳細に説明すると、たとえば、水-アルコール混合溶媒を攪拌しながら、この混合溶媒にアルコキシシランおよび、たとえばアンモニア水などのようなアルカリ触媒を添加してアルコキシシランを反応させる。

【0021】この際、水は、アルコキシシランに含まれる $Si-OR$ 基1モル当り5～50モル、好ましくは5～25モルとなるような量で用いられ、アルカリ触媒は、前記のpHとなる量で、たとえば0.01～1.0モル/ $SiO_2$ モル、好ましくは0.05～0.8モル/ $SiO_2$ モルとなるような量で配合される。

【0022】アルコキシシランの加水分解重縮合反応は、通常、常圧下で用いられている溶媒の沸点以下の温度で、好ましくはこの沸点より5～10℃低い温度で行なわれるが、オートクレーブなどの耐熱耐圧容器中で加圧しながら行なうこともでき、この場合には、溶媒が常圧下で示す沸点よりも高い温度で行なわれる。

【0023】このような条件下でアルコキシシランを加水分解すると、アルコキシシランの重縮合が三次元的に進行し、シリカ粒子が生成し、生成したシリカ粒子が成長する。

【0024】また、このようにしてシリカ粒子を生成・成長させた後、用いられている溶媒の沸点以上の温度で一定時間加熱処理を行なってもよい。このような加熱処理を行なうと、アルコキシシランの重縮合がより一層促進され、密度の大きなシリカ粒子が分散したシリカゾルが得られる。

【0025】このようにしてシリカゾルが得られるが、本発明では、シリカゾル(A)としては、平均粒径が約50～500オングストローム、特に100～500オングストロームである均一なシリカ粒子が溶媒中に分散したシリカゾルが好ましい。この粒径が50オングストローム未満の場合、このようなシリカ粒子を含むシリカゾルを原料として得られる被膜形成用塗布液を用いて被

膜を形成すると、形成された膜面にクラックが発生する場合があります、また、シリカゾル中に含まれているシリカ粒子の平均粒径が500オングストロームを超えると被膜中にボイドが多発し、緻密な被膜が得られない場合があります。

【0026】本発明では、シリカ粒子が、 $SiO_2$ 換算で約50重量%以下、好ましくは40重量%以下となる量でシリカゾル中に含まれていることが望ましい。このシリカゾル中に含まれているシリカ粒子の含量が50重量%を超えるとゲル化し易い傾向がある。

【0027】本発明では、上記方法で得られた未精製のシリカゾルをそのまま用いることもできるが、後述するようなシリカゾル(A)とアルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)との反応を行なう前に、予めシリカゾルから限外ろ過などの手段により、溶媒を水と有機溶媒との混合溶媒から水に置換させておくことが好ましい。

【0028】このような溶媒置換操作は、上述したシリカゾルの加熱処理前に行なってもよい。本発明では、上記のようにして得られたシリカゾルに対して、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂による脱イオン処理を行なってもよい。

【0029】本発明に係る半導体装置を製造する際には、このようにして得られたシリカゾル(A)と、アルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)とを反応して得られた反応物を含む被膜形成用塗布液が用いられる。

【0030】上記シリカゾル(A)との反応に用いられるアルコキシシランは、シリカゾル(A)の原料として用いたアルコキシシランと同様に一般式 $R_nSi(OR')_{4-n}$  (式中、R、R'は炭素数1~8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表わし、nは0~3の整数である。)で示されるアルコキシシランの中から選択されるが、必ずしもシリカゾル(A)の原料として用いたアルコキシシランと同一である必要はない。

【0031】シリカゾル(A)とアルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)と反応の反応過程では、シリカゾル中でシリカ粒子の成長あるいは新たなシリカ粒子の生成は起こらず、シリカゾル(A)中に含まれているシリカ粒子の表面で、このシリカ粒子と新たなアルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)との結合反応が起こり、その結果、本発明に係る半導体装置を製造する上で好ましい塗布液が得られる。

【0032】上記のように本発明に係る半導体装置を製造する際に用いられる被膜形成用塗布液には、シリカゾル(A)とアルコキシシランとの反応物を用いることができるが、シリカゾル(A)とアルコキシシランの部分加水分解物との反応物を用いることが好ましい。このようにシリカゾル(A)とアルコキシシランの部分加水分解物とを混合して反応させると、ゾルの凝集によるゲル

化が起こり難くなる傾向がある。

【0033】アルコキシシランの部分加水分解を行なう際には、通常、水、有機溶媒、酸またはアルカリ触媒が用いられる。有機溶媒およびアルカリ触媒としては、前述したものが挙げられる。また、酸触媒としては、具体的には、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸などの有機酸、あるいは金属石炭酸などのような水溶液中で酸性を示す化合物が用いられる。

【0034】アルコキシシランの部分加水分解に用いられる水の量は、通常、アルコキシシランに含まれる $Si-OR$ 基1モル当り0.1~2モル、好ましくは0.5~2モルである。アルコキシシランの部分加水分解を行なう際に酸触媒を用いる場合には、反応液のpHが、通常、0~6、好ましくは1~3となるような量で、またアルカリ触媒を用いる場合には、反応液のpHが、通常、7~10、好ましくは7~8となるような量で用いられる。

【0035】上記のような条件で得られるアルコキシシラン部分加水分解物の分子量は、ポリスチレン換算分子量で約100~10,000、好ましくは500~5,000であることが望ましい。

【0036】アルコキシシランの部分加水分解物は、上記のような方法で得ることができるが、次のような方法によっても得ることができる。

1) 一般式 $R_nSi(OR^2)_{4-n}$  (式中、 $R^1$ は炭素数1~8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表わし、 $R^2$ は炭素数1~4のアルキル基、アリール基またはビニル基を表わし、nは0~3の整数である。)で示されるアルコキシシランの1種または2種以上を、有機溶媒、水およびアルカリ触媒の存在下で部分加水分解し、次いで得られた部分加水分解物を、水および酸触媒の存在下でさらに部分加水分解する方法(特開平3-54279号)。

【0037】2) 一般式 $R_nSi(OR^2)_{4-n}$  (式中、 $R^1$ は炭素数1~8のアルキル基、アリール基またはビニル基を表わし、 $R^2$ は炭素数1~4のアルキル基、アリール基またはビニル基を表わし、nは0~3の整数である。)で示されるアルコキシシランの1種または2種以上を、有機溶媒、水および酸触媒の存在下で部分加水分解し、次いで得られた部分加水分解物をアルカリと接触させ、こうして得られた液を必要に応じて酸を加えて酸性にする方法(特開平3-115379号)。

【0038】上記方法において用いられる有機溶媒、酸触媒およびアルカリ触媒としては、前述したものが挙げられる。本発明では、上記のようにして得られたアルコキシシラン部分加水分解物を含む液に対して、シリカゾル(A)と同様に陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂による脱イオン処理を行なってもよい。

【0039】本発明に係る半導体装置を製造する際に用いられる被膜形成用塗布液には、上記のようなシリカゾ

ル(A)と、アルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)とが、シリカゾル(A)中に含まれているシリカ粒子の $\text{SiO}_2$ 換算重量( $W_A$ )／アルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)の $\text{SiO}_2$ 換算重量( $W_B$ )が0.1～10.0、好ましくは0.25～4.0となるような重量比で混合されていることが好ましい。

【0040】重量比( $W_A/W_B$ )が10.0を超えると、このようなシリカゾル(A)と、アルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)との反応物を含む被膜形成用塗布液から形成された被膜は、耐熱性および耐湿性に優れるものの、膜厚が厚くなるとクラックが発生し易くなる傾向があり、他方、重量比( $W_A/W_B$ )が0.1未満では、該被膜の耐熱性および耐湿性が劣悪になる傾向がある。

【0041】本発明に係る半導体装置を製造する際に用いられる被膜形成用塗布液は、上記のようなシリカゾル(A)と、アルコキシシランまたはその部分加水分解物(B)とを混合した後、100℃以下、好ましくは80℃以下の温度で、通常、0.5～5時間、好ましくは1～3時間の加熱処理を行なうことによって得られる。なお、この加熱処理の下限は特に限定されないが、低温になる程反応時間が長くなり、生産性が低下する傾向がある。他方、100℃を超えると、アルコキシシランの加水分解反応が進行し過ぎるため、好ましくない。

【0042】次いで、このようにして得られた被膜形成用塗布液に脱イオン処理が行なわれる。この脱イオン処理方法としては、たとえば陽イオン交換樹脂による処理と陰イオン交換樹脂による処理とを行なう方法が挙げられる。本発明では、このような脱イオン処理方法により、被膜形成用塗布液中のイオン濃度が1.0ミリモル／リットル以下に調整される。なお、シリカゾル(A)および／またはアルコキシシランの部分加水分解物(B)を含む液に陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂による脱イオン処理が予め行なわれていて、これらを用いて得られた被膜形成用塗布液のイオン濃度が1ミリモル／リットル以下であれば、改めて被膜形成用塗布液に上記のような脱イオン処理を行なう必要はない。

【0043】上述した陽イオン交換樹脂による処理と陰イオン交換樹脂による処理とを行なう際には、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とで交互に処理してもよく、また陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂との混合樹脂で処理してもよい。

【0044】本発明では、被膜形成用塗布液中のイオン濃度を1.0ミリモル／リットル以下、好ましくは0.6ミリモル／リットル以下にすることにより、従来のシリカ系絶縁被膜に比べてクラックおよびボイド、ピンホールなどの欠陥がほとんどなく、緻密であって、密着性、機械的強度、耐薬品性、耐湿性、絶縁性に優れ、さらに比誘電率が低いシリカ系絶縁膜を半導体基板上に形

成することができる。

【0045】このイオン濃度は、塗布液中の陽イオンおよび陰イオンの合計イオン濃度を意味し、本発明では陽イオン濃度および陰イオン濃度は、次のようにして測定される。

【0046】被膜形成用塗布液10mlを90mlの精製純水と混合し、室温で1時間攪拌した後、この混合液を濾過し、さらに濾過後の濾材に100mlの精製純水を通して濾液を回収する。

10 【0047】この回収濾液に含まれている金属イオン濃度を原子吸光法で測定し、アンモニウムイオン濃度および陰イオン濃度をイオンクロマトグラフィー法で測定する。脱イオン処理を行なう前の被膜形成用塗布液には、アルコキシシランの加水分解を行なってシリカゾル(A)および／またはその部分加水分解物(B)を製造する際に触媒として用いた酸またはアルカリが含まれており、このため通常、被膜形成用塗布液のイオン濃度は1ミリモル／リットルを超えている。

20 【0048】これらの酸またはアルカリが被膜形成用塗布液に含まれていると、アルコキシシランの重縮合がさらに進行する。すなわち、これらの酸またはアルカリは、被膜形成時にアルコキシシランの重縮合用触媒として作用する。このため、被膜形成時に塗布液中に含まれているアルコキシシランの重縮合速度が速くなり、塗布液中の酸またはアルカリ、あるいは有機溶媒の一部が取り込まれた状態のままで成膜化が進むことがある。これらの酸またはアルカリ、あるいは有機溶媒の一部は基板上に形成された被膜を加熱して硬化させる際にガス化して除去されるが、その跡がボイドやピンホールになる場合があり、このため被膜の緻密性が低下する。

30 【0049】さらに被膜を加熱して硬化した後も、上記のような酸またはアルカリの一部、あるいは金属イオンが被膜中に残留していると、これらが不純物として作用し、たとえば絶縁性などの被膜の特性が低下したり、あるいは被膜の比誘電率が大きくなる場合がある。

40 【0050】これに対し、被膜形成用塗布液に上記のような脱イオン処理を行なうと、被膜形成用塗布液のイオン濃度を1ミリモル／リットル以下にすることができ、このようなイオン濃度が1ミリモル／リットル以下である特定の被膜形成用塗布液からシリカ絶縁膜を形成すると、被膜形成時のボイド、ピンホールなどが発生する原因が取り除かれると同時に絶縁性が向上し、しかも比誘電率の低いシリカ絶縁膜を得ることができる。

50 【0051】このような優れたシリカ絶縁膜を有する本発明に係る半導体装置は、次のようにして製造される。まず、塗布液中のイオン濃度が1ミリモル／リットル以下である上記のような特定の塗布液で、半導体基板上に設けられたポリシリコン、アルミニウム配線層、PN接合半導体、あるいはコンデンサー等の各種素子が覆われるように、この塗布液を半導体基板上に塗布し、得られ

た塗膜を加熱硬化することによってシリカ系絶縁膜が形成される。なお、ポリシリコンとアルミニウム配線層との間、アルミニウム配線層とアルミニウム配線層との間など、層と層の間をシリカ系絶縁膜で絶縁する場合には、上記のようにして形成したシリカ系絶縁膜上にさらにアルミニウム配線層などの層が形成される。

【0052】このように塗布液を半導体基板上に塗布して塗膜を形成する際には、スプレー法、スピコート法、ディッピング法、ロールコート法、スクリーン印刷法、転写印刷法などの各種方法が採用される。

【0053】またこのような方法で半導体基板上に形成された塗膜を乾燥・焼成することによって所望のシリカ系絶縁膜を有する半導体装置が得られる。さらに、上記の塗布工程、または乾燥工程の後に、あるいは乾燥工程中に、未硬化の被膜に、可視光線より波長の短い電磁波、たとえば紫外線、電子線、X線などを照射するか、あるいは被膜の硬化を促進するガス雰囲気、たとえばアンモニア、オゾンなどのガス雰囲気中で加熱することにより被膜の硬化を促進することができる。

【0054】このようにして形成される被膜の膜厚は、通常0.05~2 $\mu$ m、好ましくは0.1~1 $\mu$ m程度である。上記のようにして半導体基板上に形成された被膜は、ポイド、ピンホールなどの欠陥がほとんどなく、密着性に優れ、耐薬品性、耐湿性、絶縁性に優れ、また比誘電率が極めて小さく、さらにクラックの発生もない。

【0055】

【発明の効果】上記説明から明らかなように、本発明によれば、クラックおよびポイド、ピンホールなどの欠陥がほとんどなく、緻密であって、密着性、機械的強度、耐薬品性、耐湿性、絶縁性に優れ、しかも比誘電率が低いシリカ系絶縁膜が形成された半導体装置が提供される。

【0056】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0057】

【実施例1】—シリカゾルの調製—

純水101.5gとメタノール406.1gの混合溶液にエチルシリケート-28(SiO<sub>2</sub>濃度;28重量%,多摩化学工業(株)社製)110.4gを加えた後、この液を加熱して液の温度を65℃に保持しながら、5%アンモニア水89.5gを3時間かけて添加し、これにより液中にシリカ粒子を生成させた。添加終了後の液をさらに同様の温度で1時間保持し、液中のシリカ粒子を熟成させた。次いでこのシリカ粒子を含む液から、限外ろ過により液中に含まれている未反応のエチルシリケート、メタノールおよびアンモニアを除去すると同時に純水を加え、SiO<sub>2</sub>濃度が5重量%であり、平均粒径が1000 $\text{\AA}$ のシリカ粒子が分散したシリカゾルAを得た。

【0058】—アルコキシシラン部分加水分解物の調製—  
357.1gの前記エチルシリケート-28、エタノール402.9gおよび純水240.0gの混合溶液に濃硝酸を添加して、混合溶液のpHを1.5に調節した。この混合溶液を50℃で1時間加熱することによりアルコキシシラン部分加水分解物aを得た。

【0059】—塗布液の調製—

上記のようにして得られたシリカゾルAとアルコキシシラン部分加水分解物aとを、固形分重量比で7/3の割合で混合した後、50℃で1時間加熱してシリカゾルとアルコキシシラン部分加水分解物との反応を行なった。次いで、この反応物を含む液を、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂との等量混合樹脂(AG501、パイオラド社製)を充填したカラムに通して脱イオン処理を行なった。

【0060】次いでこの液に含まれている水およびアルコールを、ロータリーエバポレータで留去した後、プロピレングリコールモノプロピルエーテルで置換し、SiO<sub>2</sub>濃度が20重量%である塗布液を得た。

【0061】—半導体装置の製造およびシリカ系絶縁膜の評価—

このようにして得られた塗布液のイオン濃度を測定するとともに、この塗布液をシリコンウェハー上にスピナーにより4000r.p.mで塗布し、150℃で5分間乾燥させた後、窒素雰囲気中で450℃および800℃の温度でそれぞれ30分間加熱して表1に示す膜厚のシリカ系絶縁膜をシリコンウェハー上に形成した。

【0062】得られたシリカ系絶縁膜につき、エッチングレートおよび比誘電率を次のようにして測定し、評価した。

(1) エッチングレート

0.5%HF水溶液中に前記シリカ系絶縁膜付シリコンウェハーを5分間浸漬した前後の膜厚を測定し、この膜厚差 $\Delta d$ を求め、 $\Delta d/5$ の値をエッチングレートとして評価した。

【0063】(2) 比誘電率

上記のようにして得られたシリカ系絶縁膜の上にアルミニウムの蒸着膜を形成し、これを測定用電極としてインピーダンスアナライザーで測定した。

【0064】結果を表1に併記する。また、上記塗布液を2 $\mu$ mの線/空間ピッチ(line and space pitch)でアルミニウム配線(アルミニウム膜厚;1 $\mu$ m)が施されたシリコンウェハー上に前記と同様にして塗布、乾燥し、窒素雰囲気中で450℃の温度で30分間加熱することにより膜厚がほぼ5000 $\text{\AA}$ のシリカ系絶縁膜を形成した。

【0065】このようにして得られたシリカ系絶縁膜付半導体装置断面の走査型電子顕微鏡写真を撮像し、得られた写真から、クラックの有無を判定し、半導体装置上



に形成されたシリカ系絶縁膜の凸部における膜厚aと凹部における膜厚bを測定し、該シリカ系絶縁膜の平坦性を次式により評価した。

【0066】 $F(\text{平坦性}) = b/a$

なお、上記Fの値が1に近ければ近い程、半導体装置上に形成されたシリカ系絶縁膜が平坦であることを示している。

【0067】上記クラックの有無の判定結果および半導体装置上に形成されたシリカ系絶縁膜の平坦性評価結果を表2に示す。

【0068】

【実施例2】—シリカゾルの調製—

純水203.0gとメタノール812.2gの混合溶液にメチルシリケート—51(SiO<sub>2</sub>濃度; 51重量%, 多摩化学工業(株)社製)121.6gを加えた後、この液を加熱して液の温度を45℃に保持しながら、5%アンモニア水150gを5時間かけて添加し、これにより液中にシリカ粒子を生成させた。添加終了後の液をさらに同様の温度で1時間保持し、液中のシリカ粒子を熟成させた。次いでこのシリカ粒子を含む液から限外ろ過により液中に含まれている未反応のエチルシリケート、メタノールおよびアンモニアを除去すると同時に純水を加え、SiO<sub>2</sub>濃度が5重量%であり、平均粒径が110オングストロームのシリカ粒子が分散したシリカゾルBを得た。

【0069】—アルコキシシラン部分加水分解物の調製—

196.1gのメチルシリケート—51、エタノール683.9gおよび純水120.0gの混合溶液に1%アンモニア水を添加して、混合溶液のpHを8.0に調節した。この混合溶液を50℃で1時間加熱してメチルシリケートの加水分解を行なった後、濃硝酸でpHを2.5に調整し、さらに50℃で30分間加熱することによりアルコキシシラン部分加水分解物bを得た。

【0070】—塗布液の調製—

上記のようにして得られたシリカゾルBとアルコキシシラン部分加水分解物bとを固形分重量比で1/1の割合で混合した以外は、実施例1と同様にしてシリカゾルとアルコキシシラン部分加水分解物との反応、得られた反応物を含む液の脱イオン処理および溶媒置換を順次行ない、SiO<sub>2</sub>濃度が20重量%である塗布液を得た。

【0071】—半導体装置の製造およびシリカ系絶縁膜の評価—

上記のようにして得られた塗布液のイオン濃度を実施例1と同様に測定し、さらに実施例1と同様にして半導体装置を製造し、得られたシリカ系絶縁膜の評価を行なった。

【0072】結果を表1および表2に示す。

【0073】

【実施例3】—シリカゾルの調製—

実施例1で得られたシリカゾルAに実施例1の塗布液と同様にして脱イオン処理を行ない、シリカゾルCを得た。

【0074】—アルコキシシラン部分加水分解物の調製—

実施例2で得られたアルコキシシラン部分加水分解物bを含む液に実施例1の塗布液と同様にして脱イオン処理を行ない、アルコキシシラン部分加水分解物cを得た。

【0075】—塗布液の調製—

10 上記のようにして得られたシリカゾルCとアルコキシシラン部分加水分解物cとを固形分重量比で3/7の割合で混合し、実施例1と同様の条件で反応させた。次いで、この反応物を含む液に実施例1と同様の脱イオン処理を行なった後、この液に含まれている水およびアルコールを、ロータリーエバポレータで留去した後、乳酸エチルで置換し、SiO<sub>2</sub>濃度が20重量%である塗布液を得た。

【0076】—半導体装置の製造およびシリカ系絶縁膜の評価—

20 上記のようにして得られた塗布液のイオン濃度を実施例1と同様に測定し、さらに実施例1と同様にして半導体装置を製造し、得られたシリカ系絶縁膜の評価を行なった。

【0077】結果を表1および表2に示す。

【0078】

【実施例4】—シリカゾルの調製—

純水139.1gとメタノール169.9gの混合溶液を60℃に加熱保持しながら、この混合溶液に、前記エチルシリケート—28の水/メタノール混合溶液(エチルシリケート; 532.5g、水/メタノール混合溶媒; 2450g、水/メタノールの重量比; 1/4)2982.5gと0.25%アンモニア水596.4gとを同時に52時間かけて添加し、これにより混合溶液中にシリカ粒子を生成させた。添加終了後の液をさらに同様の温度で3時間保持し、液中のシリカ粒子を熟成させた。次いでこのシリカ粒子を含む液から限外ろ過により液中に含まれている未反応のエチルシリケート、メタノールおよびアンモニアを除去すると同時に純水を加え、SiO<sub>2</sub>濃度が10重量%であり、平均粒径が250オングストロームのシリカ粒子が分散したシリカゾルDを得た。

【0079】—アルコキシシラン部分加水分解物の調製—

メチルトリメトキシシラン454.5g、エタノール185.5gおよび純水360.0gの混合溶液に濃硝酸を添加して、混合溶液のpHを1.0に調節した。この混合溶液を50℃で2時間加熱することによりアルコキシシランの部分加水分解を行ない、次いでこの液に1%アンモニア水を添加してpHを7.0に調整した後、この液を50℃で2時間加熱することによりアルコキシシ



13

ラン部分加水分解物dを得た。

【0080】—塗布液の調製—

上記のようにして得られたシリカゾルDとアルコキシシラン部分加水分解物dとを固形分重量比で7/3の割合で混合し、実施例3と同様にしてシリカゾルとアルコキシシラン部分加水分解物との反応、得られた反応物を含む液の脱イオン処理および溶媒置換を順次行ない、SiO<sub>2</sub>濃度が20重量%である塗布液を得た。

【0081】—半導体装置の製造およびシリカ系絶縁膜の評価—

上記のようにして得られた塗布液のイオン濃度を実施例1と同様に測定し、さらに実施例1と同様にして半導体装置を製造し、得られたシリカ系絶縁膜の評価を行なった。

【0082】結果を表1および表2に示す。

【0083】

【実施例5】—シリカゾルの調製—

エチルシリケート-28に代えてメチルトリメトキシシラン169.4gとエチルシリケート-28 266.3gを用いた以外は実施例4と同様にしてシリカゾルを調製し、SiO<sub>2</sub>濃度が10重量%であり、平均粒径が250オングストロームのシリカ粒子が分散したシリカゾルEを得た。

【0084】—アルコキシシラン部分加水分解物の調製—

メチルトリメトキシシラン227.3g、エチルシリケート-28 357.1g、エタノール175.0gおよび純水240.0gの混合溶液に1%アンモニア水を添加して、混合溶液のpHを8.5に調節した。この混

14

合溶液を50℃で2時間加熱することによりアルコキシシランの部分加水分解を行ない、次いでこの液に95%酢酸水溶液を添加してpHを4に調整した後、この液を50℃で5時間加熱することによりアルコキシシラン部分加水分解物eを得た。

【0085】—塗布液の調製—

上記のようにして得られたシリカゾルEとアルコキシシラン部分加水分解物eとを固形分重量比で4/1の割合で混合した以外は実施例3と同様にしてシリカゾルとアルコキシシラン部分加水分解物との反応、得られた反応物を含む液の脱イオン処理および溶媒置換を順次行ない、SiO<sub>2</sub>濃度が20重量%である塗布液を得た。

【0086】—半導体装置の製造およびシリカ系絶縁膜の評価—

上記のようにして得られた塗布液のイオン濃度を実施例1と同様に測定し、さらに実施例1と同様にして半導体装置を製造し、得られたシリカ系絶縁膜の評価を行なった。

【0087】結果を表1および表2に示す。

【0088】

【比較例1~4】塗布液の脱イオン処理を行なわない以外はそれぞれ実施例1、2、4、5と同様にして塗布液を調製し、得られた塗布液のイオン濃度を実施例1と同様に測定し、さらに実施例1と同様にして半導体装置を製造し、得られたシリカ系絶縁膜の評価を行なった。

【0089】結果を表1および表2に示す。

【0090】

【表1】

表-1

	塗 布 液	シ リ カ 系 絶 縁 膜			
	イオン濃度 (mmol/l)	加熱温度 (℃)	膜 厚 (Å)	エッチレート (Å/分)	比誘電率
実施例 1	0.8	450	3400	62	4.9
		800	3200	14	4.7
実施例 2	0.6	450	3600	53	4.4
		800	3500	15	4.1
実施例 3	0.3	450	3700	42	4.4
		800	3200	19	4.2
実施例 4	0.4	450	3300	56	3.8
		800	3000	17	3.7
実施例 5	0.4	450	3200	62	4.1
		800	3100	24	3.9
比較例 1	3.8	450	3600	82	5.5
		800	3300	47	5.3
比較例 2	2.3	450	3800	76	5.0
		800	3600	45	4.8
比較例 3	3.1	450	3600	69	4.5
		800	3400	51	4.3
比較例 4	3.5	450	3500	89	4.9
		800	3400	58	4.6

【0091】

【表2】

17  
表 - 2

	シリカ系絶縁膜	
	クラック の有無	平 坦 性
実施例 1	なし	0 . 9 1
実施例 2	なし	0 . 9 3
実施例 3	なし	0 . 9 4
実施例 4	なし	0 . 9 7
実施例 5	なし	0 . 9 8
比較例 1	なし	0 . 7 6
比較例 2	なし	0 . 8 1
比較例 3	なし	0 . 8 5
比較例 4	なし	0 . 8 7

18

【0092】表1の結果から、実施例1～5の半導体装置に形成されたシリカ系絶縁膜は、いずれも比較例1～4のどの半導体装置に形成されたシリカ系絶縁膜に比較しても比誘電率およびエッチレートがともに小さく、したがって緻密であると判断される。

【0093】また、表2の結果から、実施例1～5の半導体装置に形成されたシリカ系絶縁膜は、いずれも比較例1～4のどの半導体装置に形成されたシリカ系絶縁膜に比較しても平坦性に優れている。

10 【0094】以上のことから明らかなように本発明によれば、従来に比べて優れたシリカ系絶縁膜を有する半導体装置が提供される。

20

30